

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-123038

(43)Date of publication of application : 26.05.1988

(51)Int.Cl.

G03C 1/00
G03C 1/68

(21)Application number : 61-269291

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1986

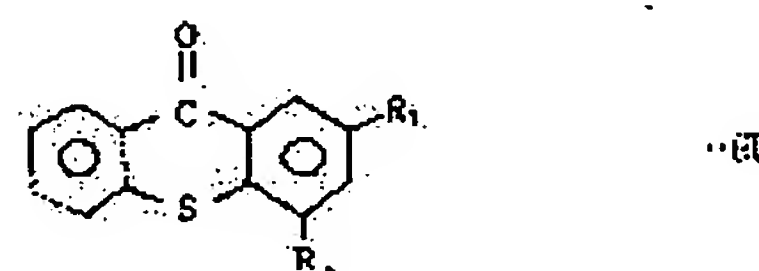
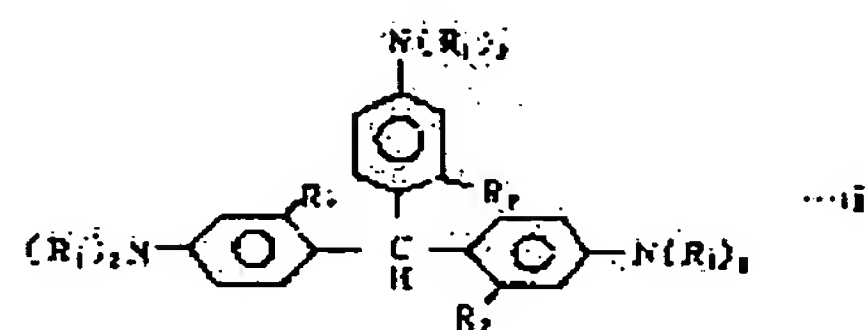
(72)Inventor : KANEKO TOMOMICHI

(54) IMAGE FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion of a cured image to a substrate on which the image is formed, by forming an image forming photosensitive resin layer contg. a specified triphenylmethane compd. on a transparent support.

CONSTITUTION: A photosensitive resin layer contg. a compd. represented by formula I is formed on a transparent support and the unexposed part of the resin layer is removed by development with an alkaline aq. soln. The resin layer is made of a compsn. consisting of a film forming polymer, an ethylenic unsatd. polymerizable compd., a photopolymn. initiator and the compd. represented by the formula I. A styrene-maleic hemiester copolymer is preferably used as the film forming polymer and a compd. represented by formula II as the photopolymn. initiator. In the formulae I, II, R₁ is methyl or ethyl, each of R₂ and R₄ is H, methyl or the like and R₃ is H, Cl or the like. The adhesion of a cured image to the surface of a substrate on which the image is formed is improved, the swelling and stripping of the cured image by etching are prevented and a minute image can be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-123038

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 C 1/00
1/68

識別記号

3 1 1
3 3 1

庁内整理番号

7267-2H
7267-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 画像形成材料

⑯ 特 願 昭61-269291

⑰ 出 願 昭61(1986)11月12日

⑱ 発 明 者 金 子 興 道 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内

⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 称宜元 邦夫

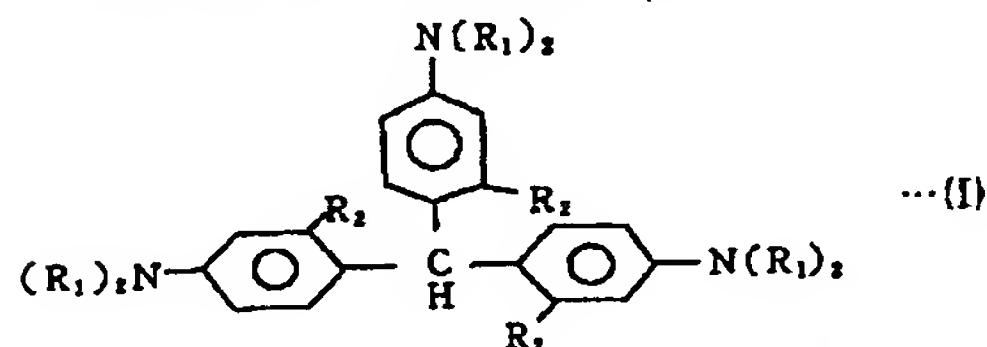
明 細 書

1. 発明の名称

画 像 形 成 材 料

2. 特許請求の範囲

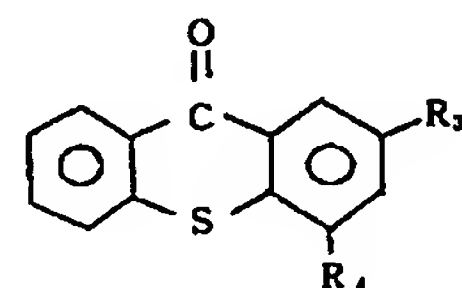
(1) 透明支持体上に、つぎの式(I)；



(式中、R₁はメチル基またはエチル基、R₂は水素、メチル基またはエチル基である)

で表わされる化合物を含む感光性樹脂層を設ける画像形成材料。

(2) 感光性樹脂層が式(I)で表わされる化合物とともに皮膜形成性高分子物質とエチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを必須成分として含むものであり、かつ光重合開始剤がつぎの式(II)；



(式中、R₃は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基または塩素、R₄は水素、メチル基またはエチル基である)

で表わされる化合物を含む特許請求の範囲第(1)項記載の画像形成材料。

(3) 皮膜形成性高分子物質がスチレン-マレイン酸半エステル共重合体を含む特許請求の範囲第(2)項記載の画像形成材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は透明支持体上に感光性樹脂層を設ける画像形成材料に関する。

[従来の技術]

この種の画像形成材料は、画像を形成すべき基板、たとえばガラス板やプラスチックフィルムなどからなる絶縁ベースにアルミニウム膜やITO

膜（酸化インジウム－酸化スズ複合膜）などの導電体層を形成してなる基板の上記導電体層の表面に、感光性樹脂層が内側となるように加熱圧着して積層し、この積層後所定の原面を介して透明支持体側からパターン露光したのち、透明支持体のみを剝離した上で非露光部分の感光性樹脂層を現像液で除去して現像することにより、基板上に露光により硬化した感光性樹脂が画像として形成される。

この現像後、上記非露光部分の除去によつて露出した導電体層をエッチング液にてエッチング除去するか、あるいはこの層上に適宜のメッキ液を用いてメッキ層を形成するなどの回路形成処理を行うことにより、絶縁ベース上にパターン化導電体層またはパターン化メッキ層が形成されてなる回路基板が得られる。ここで、前記露光により硬化した感光性樹脂層、つまり硬化画像は、上記の回路形成処理工程においてマスク材としての機能を果たし、この処理工程後は前記現像液よりも強力な試剤で除去される。

(3)

を形成するべき基板における導電体層の表面粗さが2～5 μ 程度と大きくされたものではこれと硬化画像との接着性のある程度満足して比較的良好な耐薬品性を示すが、液晶表示装置やエレクトロクロミック表示装置などのような精密な回路形成が要求される導電体層の表面粗さが1 μ 以下となるような基板に対しては上記接着性が不足し、エッチングやメッキなどの回路形成処理工程中に硬化画像にふくれや剝がれを生じてマスク材としての機能を十分に発揮できなくなる場合があることが判った。

したがつて、この発明は、上記問題点を解消すること、つまり硬化画像の耐薬品性にすぐれて導電体層の表面粗さが1 μ 以下となるような基板に対しても精密な回路形成を行える画像形成材料を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、各種の感光性樹脂中に従来用いられたことのない特定の化合物を含ませるように

(5)

従来、このような目的で用いられる画像形成材料としては、これより形成される硬化画像が基板（の導電体層）との接着性にすぐれ、特にエッチング液やメッキ液などの薬品に抗してマスク材としての機能を十分に果たしうるようなすぐれた耐薬品性を備えたものであることが望まれ、この観点から感光性樹脂層の材料構成につき種々の提案がなされてきた。この提案のほとんどは感光性樹脂の種類に関するものであるが、その他任意の感光性樹脂中に特定の添加剤を加えて前記接着性の改善を図ろうとしたものも知られている。

たとえば、特開昭59-152439号公報などに、上記添加剤としてトリアジン誘導体を用いて、これと基板の導電体層を構成する金属との間でメルカプチド型錯体を形成させることによつて、硬化画像と基板との接着性を改善し、耐薬品性の向上を図ることが提案されている。

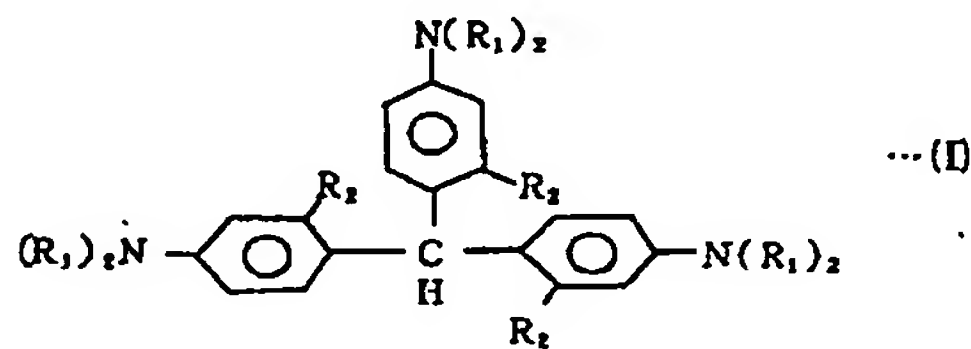
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに、この発明者らの実験検討によれば、上記提案の如き従来公知の画像形成材料は、画像

(4)

したときには、導電体層の表面粗さが1 μ 以下となるような基板に対してもこれと硬化画像との接着性にすぐれてマスク材としての機能を十分に発揮できる、したがつて精密な回路形成が可能となる画像形成材料が得られるものであることを知り、この発明を完成するに至った。

すなわち、この発明は、透明支持体上に、つぎの式(I)；



（式中、 R_1 はメチル基またはエチル基、 R_2 は水素、メチル基またはエチル基である）

で表わされる化合物を含む感光性樹脂層を設けてなる画像形成材料に係るものである。

〔発明の構成・作用〕

この発明において使用する前記式(I)で表わされる化合物は、共存するラジカルと反応して発色す

(6)

るトリフェニルメタン系染料の一種であり、上記ラジカルとの反応性がフェニル基に導入された特定の置換基に起因して非常に大きいことから、感光性樹脂層を露光により硬化させる際に発生するラジカルと容易に反応して中間体を生成する。この発明では、このような化合物を用いることにより硬化画像と基板の導電体層との接着性が大きく改良されるものであるが、この理由はおそらく上記中間体の生成に基づくものであると推定される。しかし、その詳細については必ずしも明らかとはいえない。

このような化合物の具体例としては、4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジメチルベンゼンアミン)、4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジエチルベンゼンアミン)、4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジメチル-3-メチルベンゼンアミン)、4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジエチル-3-メチルベンゼンアミン)、4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジメチル-3-エチルベンゼンアミン)、

(7)

質全体の50重量%以下となる割合で併用するのが望ましい。

上記のステレン-マレイン酸半エステル共重合体を構成するマレイン酸半エステルとは、無水マレイン酸にイソプロピルアルコール、ブチルセロソルブなどの炭素数が通常3~6程度のアルコール類を反応させて、分子内に遊離のカルボキシル基が1個残存する半エステルとしたものである。この半エステルとステレンとの共重合割合は、共重合体中上記半エステルが40~80重量%程度を占める割合であるのが望ましい。

このようなステレン-マレイン酸半エステル共重合体の分子量としては、重量平均分子量が5万~13万の範囲にあるのが好適である。分子量が低くなりすぎると、皮膜形成性が悪くなるほか、露光硬化部分の現像液(アルカリ性水溶液)やエッチング液などに対する耐性に劣るため、現像性の低下や耐薬品性の低下をきたしやすい。また、分子量が高くなりすぎると、非露光部分を現像液で除去する際の除去性に劣るため、やはり現像性

(8)

4・4'・4"-メチリダイノートリス(N・N-ジエチル-3-エチルベンゼンアミン)などがある。

この発明において上記の化合物を含ませるべき感光性樹脂層の種類は限定されず、従来公知のものを広く適用できる。これらの中でも特に一般的なものとしては、露光により重合硬化するタイプのものがあり、その代表例は皮膜形成性高分子物質とエチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とが必須成分として含まれてなるものである。以下、この重合硬化タイプのものを例にとり、その材料構成などに関しさらに詳しく説明する。

上記の皮膜形成性高分子物質としては、非露光部分の感光性樹脂層を除去して所望の硬化画像を形成するための現像液としてアルカリ性水溶液を用いる場合は、特にステレン-マレイン酸半エステル共重合体をこれ単独で用いるか、あるいはポリメチルメタクリレートの部分加水分解物、共重合ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリクロロブレン、ステレン-ブタジエン共重合ゴムなどの他のポリマーとこれら他のポリマーが高分子物

(9)

の低下をきたしやすい。

一方、硬化画像の形成をアルカリ性水溶液以外の現像液を用いて行うことも可能であり、この場合それに応じた適宜の皮膜形成性高分子物質を使用することができる。このような高分子物質の代表的な例としては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンの如き塩素化ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリイソブレン、塩化ゴム、ポリクロロブレン、ポリクロルスルホン化エチレン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロルスルホン化プロピレン、飽和ポリエステルなどが挙げられる。

このような皮膜形成性高分子物質と併用するエチレン性不飽和重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を1個有する化合物と2個以上有する化合物とが包含され、現像液として何を用いるかにより前記皮膜形成性高分子物質との組み合わせ

(10)

せを考慮して適宜のものを使用する。

エチレン性不飽和結合を1個有する化合物としては、たとえばアクリル酸ないしアクリル酸エステル類、メタクリル酸ないしメタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル化合物、スチレン類、クロトン酸エステル類などがある。

ここで、アクリル酸エステル類の具体例としては、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチルなどのアクリル酸アルキルエステルがあり、またメタクリル酸エステル類の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピルなどのメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

アクリルアミド類としては、アクリルアミドのほか、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-

(11)

れ、スチレン類としては、スチレンのほか、メチルスチレン、クロルメチル化スチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン、安息香酸スチレンなどがある。さらにクロトン酸エステル類としては、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、クロトン酸イソプロピルなどが挙げられる。

エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物は、前記エチレン性不飽和結合を1個有する化合物よりもより好ましく使用される。これに属するものとしては、多価アルコールとアクリル酸ないしメタクリル酸とのエステル類があり、ジ(メタ)アクリレートないしそれ以上のポリ(メタ)アクリレートが用いられる。上記多価アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンオキシド、(ターヒドロキシエトキシ)ベンゼン、グリセリン、ジグリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビ

03

イソプロピルアクリルアミド、N-ヒープチルアクリルアミド、N-エチルヘキシルアクリルアミドなどのN-アルキルアクリルアミドなどがある。メタクリルアミド類としては、メタクリルアミドのほか、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-ヒープチルメタクリルアミド、N-エチルヘキシルメタクリルアミドなどのN-アルキルメタクリルアミドなどが挙げられる。

アリル化合物類としては、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリルなどのアリルエステルがあり、またビニルエーテル類としては、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルが挙げられる。

また、ビニルエステル類としては、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレレート、ビニルカプロエートなどが挙げら

(12)

タン、ソルビトール、1・4-ブタンジオール、1・2・4-ブタントリオール、2-ブテン-1・4-ジオール、2-ブチル-2-エチル-プロパンジオール、2-ブテン-1・4-ジオール、1・3-プロパンジオール、トリエタノールアミン、デカリンジオール、3-クロル-1・2-プロパンジオールなどがある。

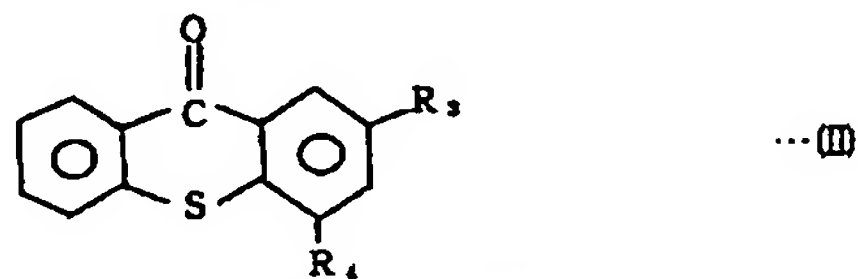
上記以外のポリエチレン性不飽和重合性化合物として、アクリル酸ないしメタクリル酸、多価アルコールおよび多塩基性酸から合成されるようなポリエステルアクリレート類ないしポリエステルメタクリレート類や、ビスフェノールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させたのちにアクリル酸ないしメタクリル酸をエステル化反応させることにより得られるジ(メタ)アクリレート類なども使用できる。

上述したような各種のエチレン性不飽和重合性化合物は、前記の皮膜形成性高分子物質100重量部に対して通常10~300重量部、好ましくは50~200重量部の割合で使用するのがよい。

04

この使用量が過少でもまた過多でも現像性や耐薬品性にすぐれる感光性樹脂層の形成が難しくなるため、好ましくない。

つぎに、光重合開始剤としては、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾおよびジアゾ化合物、ハロゲン化合物、チオキサントン系化合物などがある。これらの中でも特に好適なものは、下記の式(Ⅳ)；



(式中、 R_3 は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基または塩素、 R_4 は水素、メチル基またはエチル基である)

で表わされるチオキサントン系化合物である。

上記のチオキサントン系化合物のうち最も好適な例としては、上記式(Ⅳ)中の R_3, R_4 が共に水素であるチオキサントン、共にメチル基である2・4-ジメチルチオキサントン、共にエチル基である2

・4-ジエチルチオキサントン、 R_3 が塩素で R_4 が水素である2-クロルチオキサントン、 R_3 がイソプロピル基で R_4 が水素である2-イソプロピルチオキサントンなどが挙げられる。これらのチオキサントン系化合物はこれより発生するラジカルが前記式(I)で表わされる化合物と反応しやすく、この反応により生成する中間体が硬化画像と基板の導電体層との接着力の向上に大きく寄与して耐薬品性を著しく高めるといふ働きを有している。なお、このようなチオキサントン系化合物とともにp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどを併用してもよい。

チオキサントン系化合物以外の光重合開始剤として使用しうる前記カルボニル化合物などの具体例につき挙げれば、まずカルボニル化合物としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノ、2-メチルアントラ

06

06

キノ、2-ヒープチルアントラキノ、9・10-フェナントレンキノ、ジアセチル、ベンジルなどがある。また、有機硫黄化合物としては、ジブチルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィドなどがある。

過酸化物としては、過酸化水素、ジ-ヒープチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンペルオキシドなどが挙げられる。さらに、レドックス系化合物は、過酸化物と還元剤との組合せからなるものであり、第一鉄イオンと過酸化水素、第一鉄イオンと過硫酸イオン、第二鉄イオンと過酸化物などがある。

アゾおよびジアゾ化合物としては、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル、2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1-アゾビス-シクロヘキサノカルボニトリル、p-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム塩などがある。ハロゲン化合物としては、クロルメチルナフチルクロリド、フェ

ナシルクロリド、クロルアセトン、 β -ナフタレンスルホニルクロリド、キシレンスルホニルクロリドなどを挙げることができる。

これらの光重合開始剤は、その一種を用いてもよいし二種以上を混合して用いてもよい。使用量は、エチレン性不飽和重合性化合物100重量部に対して通常0.5～20重量部、好適には5～10重量部の範囲とすればよい。過少では感光性樹脂層の露光硬化性に劣り、また所定量を超えて用いてもそれ以上の硬化性の向上は認められないため経済的に不利である。

露光により重合硬化するタイプの感光性樹脂層は、以上の皮膜形成性高分子物質とエチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを必須成分とし、これに前記の式(I)で表わされる化合物を含ませた光重合性組成物からなるものであるが、この組成物中の上記式(I)で表わされる化合物の含有量としては上記光重合開始剤100重量部に対して10～500重量部、好適には50～300重量部となるようにするのがよく、組成物全体中に占

07

08

める割合としては通常0.1～10重量%程度であるのが好適である。

なお、上記の光重合性組成物中には必要に応じて熱重合禁止剤や着色剤を配合するようにしてもよく、さらに望むなら可塑剤、接着促進剤などの各種添加剤を配合することも可能である。

熱重合禁止剤としては、パラメトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル基またはアリール基置換ヒドロキノン、*tert*-ブチルカテコール、ピロガロール、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、*p*-ナフトール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-トルイジン、メチレンブルー、酢酸銅の如き有機酸銅などがある。これらの熱重合禁止剤はエチレン性不飽和重合性化合物100重量部に対して通常0.001～5重量部の範囲で用いられる。

着色剤としては、たとえばカーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレ

(19)

どが挙げられる。

一方、上記の透明支持体としては、この上に均一厚みの感光性樹脂層を形成しうるように、表面平滑性にすぐれたものであることが望まれ、また露光後現像するにあたって上記層から容易に剝離しうるように、その材質を選択した表面処理を施していないものを使用することが望まれる。さらに、露光によつて感光性樹脂層を良好に光重合できるように、光の透過性にすぐれていること、たとえば波長範囲290～500 nmにおいて光の透過率が30%以上、特に好適には65%以上となるものであることが要求される。

このような要求特性を満足する透明支持体には、種々のものがあるが、その代表的な例を挙げれば、たとえば厚みが5～100 μ m、特に10～30 μ m程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどがあり、これらの中でもポリエチレンテレフタレートフィルムが最も好ましい。

この発明の画像形成材料はロール状に巻回し、

(21)

ット、ローダミンB、アクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。着色剤の添加量は、皮膜形成性高分子物質およびエチレン性不飽和重合性化合物の合計量100重量部に対して通常0.01～5重量部の範囲で用いられる。

この発明においては、このような光重合性組成物を通常溶媒に均一に溶解し、これを透明支持体上にキャストイングしたのち、乾燥することにより、一般に5～100 μ m、特に好適には10～50 μ m程度の厚みの感光性樹脂層を形成して、画像形成材料とする。

上記の溶媒としては、光重合性組成物を溶解しうるものであれば特に限定されず、一種であつても二種以上の混合溶媒であつてもよい。具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノールな

(23)

あるいは層状に重ね合わせて保存することができるが、その際材料相互の粘着を防止するために、感光性樹脂層を形成してなる透明支持体の背面にシリコーン樹脂などの離型剤で離型処理を施すか、あるいは離型効果のある保護フィルム、たとえばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルムなどを感光性樹脂層上に貼り合わせておくのがよい。上記の保護フィルムは感光性樹脂層の経時的な劣化を防止するのにも役立つものである。

この発明の画像形成材料を用いて所定パターンの画像を形成するには、従来公知の方法に準じて行えばよい。すなわち、まず、画像を形成すべき基板、たとえばガラス板やプラスチックフィルムなどからなる絶縁ベースにITO膜やアルミニウム膜などの導電体層を形成してなる基板の上記導電体層の表面に、画像形成材料を、保護フィルムを有するときはこれを剝離したのち、感光性樹脂層側が内側となるように通常90～130℃の条件で加熱圧着して積層する。

(24)

ついで、この積層体の透明支持体側から原図を通して活性光線をパターン露光する。活性光線としては、200～700 nm、好適には250～500 nmの紫外線ないし可視光線があり、これらに好適な光源としては、低圧、高圧、超高圧の水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク燈、ハロゲンランプ、殺菌燈などがある。

上記露光後透明支持体を剝離除去したのち、適宜の現像液を用いて既知の方法、たとえばスプレー法、揺動浸漬法、ブラッシング法、スクラッピング法などの方法により、非露光部分のみを選択的に除去することによつて現像する。これによつて基板上に露光により硬化した感光性樹脂層が鮮明な画像として形成される。

上記の現像液としては、感光性樹脂層の材料構成に応じてアルカリ性水溶液かあるいは有機溶剤を主とした液が用いられる。このうち、特に好ましいものはアルカリ性水溶液であり、皮膜形成性高分子物質が前記したスチレン-マレイン酸半エステル共重合体などである場合の上記アルカリ性

23

液にてエッチング除去する回路形成処理を行う。この処理は、たとえばエッチング液として塩酸：水：硝酸の容積比が1：1：0.08となる塩酸-硝酸混合水溶液を用いて、この液中に前記画像形成された基板を30～120秒間揺動浸漬する方法などによつて行える。また、エッチング液としてりん酸：硝酸：酢酸：水の容積比が20：1：0.5：7となる混合水溶液を用いて上記同様に処理してもよい。なお、上記エッチング処理の代わりに、既知のメッキ液を用いて露出した導電体層上にメッキ層を形成することもある。

このような種々の回路形成処理工程において、硬化画像はエッチング液やメッキ液などの薬品に対して十分な耐性を示し、マスク材としての機能をいかに発揮する。特に、この機能は、画像を形成すべき基板における導電体層の表面粗さには関係なく、つまりこの表面粗さが1μ以下通常0.01μまでであつても、発揮される。

この回路形成処理後、硬化画像を前記現像液よりも強力な試剤、たとえば現像液が前記したアル

水溶液につきさらに詳しく述べれば以下のとおりである。

アルカリ成分としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物からなる水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの炭酸塩や重炭酸塩の如き炭酸アルカリ、リン酸カリウムやリン酸ナトリウムなどのアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウムやピロリン酸カリウムなどのアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、これらの中でも特に炭酸ナトリウムが好適である。アルカリ成分の濃度は、水溶液中0.5～3重量％程度であり、これより高くなると露光部分までもが一部除去されるおそれがあるため現像性が悪くなる。現像時の温度は、感光性樹脂層の各構成成分の種類に応じて適宜調節されるが、一般には20～30℃程度である。なお、上記の現像液には、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤を含ませてもよい。

このようにして画像を形成したのち、硬化画像をマスク材として露出した導電体層をエッチング

24

カリ性水溶液である場合はこれよりも強アルカリであるアルカリ性水溶液（たとえば2～7重量％程度の水酸化ナトリウム水溶液など）によつて除去することにより、絶縁ベース上にパターン化導電体層またはパターン化メッキ層が精密に形成されてなる回路基板が得られる。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明においては、透明支持体上に設ける感光性樹脂層中に前記式(I)で表わされる特定の化合物を含ませるようにしたことにより、画像を形成すべき基板における導電体層の表面粗さが1μ以下となるような場合でもこれと硬化画像との接着性が改善され、エッチングなどの回路形成処理工程中に硬化画像にふくれや剝がれなどの現像をきたすことのない画像形成材料を得ることができる。したがつて、この画像形成材料は、液晶表示装置やエレクトロクロミック表示装置などの精密な回路形成が要求される用途などに対しても有利に応用することができる。

〔実施例〕

25

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。なお、以下において部とあるは重量部を意味するものである。

実施例 1

| | |
|--|-------|
| スチレン-マレイン酸イソプロピル 半エステル共重合体 (日本触媒化学工業社製の商品名 SH 101 ;重量平均分子量 9,000) | 100部 |
| 2・2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシ フェニル)プロパン(新中村化学工業社製 の商品名 BPE-500) | 100部 |
| 2・4-ジエチルチオキサントン | 8部 |
| p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル | 3部 |
| 4・4'-4'-メチリデイン-トリス(N・N- ジエチル-3-メチルベンゼンアミン) | 2部 |
| ピクトリアピュアブルー | 0.08部 |
| ハイドロキノン | 0.04部 |

上記の組成物を酢酸エチルに均一に溶解混合して、固型分濃度が40重量%となる光重合性組成物溶液を調製した。この溶液を、透明支持体としての25 μ 厚の透明なポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションにより塗布し、80℃で5分間加熱乾燥を行って約25 μ 厚の感光性樹脂層を形成し、この発明の画像形成材料とした。

27

層をエッチング除去した。その後、10分間水洗したのち、100℃の熱風乾燥機にて加熱乾燥した。このエッチング処理および水洗処理中、硬化画像は剝がれることなく非常に良好な耐性を示した。

最後に、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液にて処理して硬化画像を除去し、さらに水洗乾燥することにより、絶縁ベース上にパターン化導電体層を有する回路板を得た。このときの硬化画像の除去性は良好で、上記水溶液によつて簡単にかつ完全に除去できた。

比較例 1

感光性樹脂層を形成するための組成物中に4・4'-4'-メチリデイン-トリス(N・N-ジエチル-3-メチルベンゼンアミン)2部を配合しなかつた以外は、実施例1と同様にして画像形成材料を得、これを用いて実施例1と同様にして現像および回路形成を試みた。その結果、現像については実施例1とほとんど変わらなかつたが、エッチング処理後水洗する際に硬化画像が剝がれてし

28

脂層を形成し、この発明の画像形成材料とした。

つぎに、この画像形成材料を、絶縁ベースとしての厚み125 μ の透明なポリエチレンテレフタレートフィルム上に導電体層として厚み200 \AA の酸化インジウム-酸化スズ複合膜を形成してなる500 Ω/\square タイプの透明導電性フィルムからなる基板の上記導電体層の表面に、感光性樹脂層側が内側となるように90℃の条件下で加熱圧着して積層した。

この積層体の透明支持体の表面に陰画原稿を密着させ、この原稿を通して3kWの超高圧水銀燈により光源から60cmの距離で20秒間露光した。その後、透明支持体を剝離したのち、1重量%の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)水溶液中に25℃下で3分間揺動浸漬して現像することにより、線幅75 μ までの解像度を有する鮮明な画像が得られた。

ついで、この硬化画像を有する基板を、りん酸：硝酸：酢酸：水の容積比が20：1：0.5：7の混合水溶液からなるエッチング液に30秒間浸漬し、硬化画像をマスク材として露出する導電体

29

まつた。

実施例 2

感光性樹脂層を形成するための組成物における2・4-ジエチルチオキサントン8部および4・4'-4'-メチリデイン-トリス(N・N-ジエチル-3-メチルベンゼンアミン)2部の代わりに、2・2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(光重合開始剤)4部および4・4'-4'-メチリデイン-トリス(N・N-ジメチルベンゼンアミン)5部を用いた以外は、実施例1と同様にして画像形成材料を得、これを用いて実施例1と同様にして現像および回路形成を試みた。その結果、現像段階では線幅125 μ までの解像度を有する鮮明な画像を形成でき、また回路形成のためのエッチング処理やその後の水洗処理中、硬化画像は剝がれることなく良好な耐性を示し、最終的に絶縁ベース上に鮮明なパターン化導電体層を有する回路板を得ることができた。

比較例 2

感光性樹脂層を形成するための組成物中に4・

30

4・4'-メチリディン-トリス(N・N-ジメチルベンゼンアミン)5部を配合しなかつた以外は、実施例2と同様にして画像形成材料を得、これを用いて実施例1と同様にして現像および回路形成を試みた。その結果、現像については実施例2とほとんど変わらなかつたが、回路形成のためのエッチング処理中に硬化画像が剝がれてしまった。

実施例3

| | |
|--|-------|
| スチレン-マレイン酸ブチルセロソルブ 半エステル共重合体(荒川化学工業社 製の商品名KU-200;重量平均分 子量11万) | 100部 |
| 東亜合成化学社製の商品名アロニックス M-5700(2-ヒドロキシ-3-フェノキシ プロピルアクリレート) | 100部 |
| 2-イソプロピルチオキサントン | 10部 |
| 4・4'-メチリディン-トリス(N・N- ジメチル-3-エチルベンゼンアミン) | 5部 |
| ビクトリアビュアーブルー | 0.08部 |
| ハイドロキノン | 0.04部 |

感光性樹脂層を形成するための組成物として上記の組成物を用いるようにした以外は、実施例1と同様にして画像形成材料を得、これを用いて実

施例1と同様にして現像および回路形成を試みた。その結果、現像段階では線幅100μmまでの解像度を有する鮮明な画像を形成でき、また回路形成のためのエッチング処理やその後の水洗処理中、硬化画像は剝がれることなく良好な耐性を示し、最終的に絶縁ベース上に鮮明なパターン化導電体を有する回路板を得ることができた。

比較例3

感光性樹脂層を形成するための組成物中に4・4'-メチリディン-トリス(N・N-ジメチル-3-エチルベンゼンアミン)5部を配合しなかつた以外は、実施例3と同様にして画像形成材料を得、これを用いて実施例1と同様にして現像および回路形成を試みた。その結果、現像については実施例3とほとんど変わらなかつたが、回路形成のためのエッチング処理中に硬化画像が流出し剝がれてしまった。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 杉元 邦夫

